Beiträge zur Kenntnis der seltenen anorganischen Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. Ludwig Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Geisow

aus Frankfurt a. M.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse 1

1902.

Beiträge zur Kenntnis der seltenen anorganischen Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. Ludwig Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Geisow

aus Frankfurt a. M.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse 1

1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548325_0083

Meinem lieben Vater in treuer Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit entstand im chemischen Laboratorium der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm und Herrn Geheimrat von Baeyer für das mir bewiesene freundliche Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9
Spezieller Teil 11
A) Zur Chemie des Titans 11
I. Behandlung und Reinigung des Ausgangsmaterials . . . 11
II. Verbindungen mit Schwefelsäure 12
1. Geschichtliches 12
2. Neue Untersuchungen 12
III. Verhalten gegen Alkali 14
1. Geschichtliches 14
2. Neue Untersuchungen 15
IV. Verbindungen mit Stickstoff 16
1. Geschichtliches 16
2. Neue Untersuchungen 17
V. Spezifisches Gewicht 19
VI. Qualitative Reaktionen 20
B) Zur Chemie von Niob und Tantal 26
a) Einführung 26
b) Praktischer Teil 27
I. Aufschliessung und Behandlung des Reinigungsmateriales . 27
II. Zusammensetzung der Sulfate 28
III. Specifisches Gewicht 30
IV. Qualitative Reaktionen 32
Anhang 37

Einleitung.

Eines der am wenigsten erforschten Gebiete der anorganischen Chemie ist das der seltenen Säuren, welche sich vom Titan, Niob und Tantal ableiten. Man hat sich bisher mit den Kenntnissen begnügt, welche bereits Wöhler und Marignac von dieser Materie besassen. Abgesehen davon, dass ein tieferes Interesse für die genannten Verbindungen nicht vorlag, mag wohl auch der Umstand bei der Vernachlässigung derselben von Einfluss gewesen sein, dass die Reindarstellung des Ausgangsmaterials mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist.

In neuester Zeit machten jedoch die Arbeiten von K. A. Hofmann und W. Prandtl[1]): Über die Zirkonerde im Euxenit von Brevig und die daran sich anschliessende Entdeckung der Euxenerde ein eingehenderes Studium der Titan-, Niob- und Tantalsäure notwendig; denn die genaue Einsicht in die Eigenschaften dieser Substanzen ist eine unerlässliche Vorbedingung für die analytische Untersuchung der erwähnten neuen Erde.

In vorliegender Arbeit wurden die einzelnen Reaktionen der sog. „seltenen Säuren" genau studiert, um bei dem Vergleich mit der Euxenerde einen bestimmten Anhalt zu haben. Die bereits eingangs erwähnten Schwierigkeiten, welche sich der Reindarstellung der betr. Oxyde entgegenstellen, machten sich bei den folgenden Untersuchungen in störender Weise geltend.

Hofmann und Prandtl weisen in der citierten Arbeit noch auf die Existenz eines zweiten unbekannten Stoffes hin, der dem Tantal nahestehen, jedoch stärker basische Eigenschaften aufweisen soll. Da in der Litteratur über die basischen Eigenschaften von Tantal, Niob und Titan kaum direkte Angaben vorhanden sind, ihre Oxyde vielmehr allgemein als „Säuren" bezeichnet werden, so schien es wün-

1) Ber. 34, 1064. — Verh. d. Naturforschervers. 1901 (Hamburg).

schenswert, in vorliegender Arbeit gerade diejenigen Verbindungen der genannten Oxyde zu untersuchen, in denen sie basische Natur aufweisen und festzustellen, inwiefern sie befähigt sind, eine starke Säure, wie z. B. Schwefelsäure, salzartig zu binden. Einer quantitativen Nachprüfung bedurften auch die Verbindungen des Titandioxydes mit Alkali. Die mannigfachen Widersprüche in der Litteratur und das Bedürfnis genaue Anhaltspunkte für den Vergleich mit der Euxenerde zu schaffen, gaben Veranlassung zu der Ausführung einer Reihe qualitativer Reaktionen mit absolut reinem Material. Um die Arbeiten über Titan einigermassen zu vervollständigen, wurden noch die Stickstoffverbindungen des genannten Elementes einer eingehenden quantitativen Untersuchung unterzogen.

Spezieller Teil.

A) Zur Chemie des Titans.

I. Behandlung und Reinigung des Ausgangsmaterials.

Viele Widersprüche, die sich in der Litteratur über die Chemie des Titans finden, erklären sich durch die Schwierigkeit der Herstellung von absolut reinen Titanpräparaten. Da es als hauptsächliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit angesehen wurde, einwandsfreie Resultate mit ganz reinen Reagenzien zu erzielen, so bildet die Behandlung und Reinigung des Ausgangsmaterials einen wichtigen Abschnitt derselben. Als Ausgangsmaterial dienten der Rutil und die käufliche „Titansäure". Die Behandlungsweise derselben sei im Folgenden kurz angegeben:

1. Aufschliessen, resp. Auflösen in conc. Schwefelsäure.
2. Verdünnen in der Kälte und Filtrieren.
3. Fällen des unreinen Titandioxydes mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium.
4. Auswaschen mit verdünnter schwefliger Säure zur Entfernung von Eisen.
5. Glühen zur Entfernung des Schwefels (gelingt nur unvollständig).
6. Auflösen in concentrierter Schwefelsäure, Verdünnen mit viel Wasser und Erwärmen bei Gegenwart von Natriumacetat.
7. Schmelzen des getrockneten Niederschlags mit der dreifachen Menge reiner Pottasche während acht Stunden im Platintiegel.
8. Lösen der Schmelze in ca. 20—25 proc. Flusssäure und Krystallisation des Kaliumdoppelfluorides.
9. Vertreibung der Flusssäure durch Abrauchen mit reiner concentrierter Schwefelsäure.

10. Fällung der reinen Sulfatlösung durch anhaltendes Kochen bei Gegenwart von essigsaurem Natrium.

Das so erhaltene Produkt erwies sich als völlig frei von Niob und Tantal, sowie auch von Eisen, Molybdän und Wolfram, die ohne Anwendung der angegebenen Reinigungsmethoden von dem Titandioxyd nicht vollständig entfernt werden können.

II. Verbindungen mit Schwefelsäure.

1. Geschichtliches.

Mit der Frage, inwiefern Titandioxyd befähigt ist, Schwefelsäure salzartig zu binden, hat sich Merz[1]) zuerst beschäftigt. Er löste das mit Ammoniak gefällte, mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschene und schliesslich getrocknete Dioxyd in überschüssiger concentrierter Schwefelsäure auf, verdampfte die (in der Kälte gelatinierende) Lösung zur Trockene und vertrieb durch vorsichtiges Abrauchen den letzten Rest von Wasser und freier Schwefelsäure. Der auf diese Art erhaltenen Verbindung schreibt er die Formel eines basischen Titansulfates: $TiO_2 . SO_3$ zu. Er beobachtete ferner, dass Wasser langsam und nicht vollständig zersetzend auf den Körper einwirkt.

Glatzel[2]) erhielt ein normales Sulfat von der Zusammensetzung $Ti(SO_4)_2 . 3H_2O$ durch Oxydation des sich von dem Sesquioxyd ableitenden Salzes: $Ti_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ mit Salpetersäure. Er beobachtete, dass beim Glühen der Verbindung Schwefelsäure entweicht.

In der allerletzten Zeit haben Rosenheim und Schütte[3]) durch Auflösen des hydratischen Dioxydes in alkoholischer Schwefelsäure ebenfalls ein Sulfat von der Zusammensetzung $TiO . SO_4 . 5H_2O$ erhalten.

Bei der Wichtigkeit der schwefelsauren Salze für die Beurteilung der basischen Natur des Titandioxydes bildete die successive Zersetzung der Sulfate bei höherer Temperatur den Gegenstand meiner Untersuchungen.

2. Neue Untersuchungen.

Reinstes Titandioxyd wurde in einem gewogenen Tiegel durch concentrierte Schwefelsäure gelöst, sodann ganz allmählich im Luftbad bis auf 340° erhitzt. Nach erreichter Gewichtsconstanz wurde der Tiegel auf eine Eisenplatte gebracht, deren Temperatur zwischen

1) Vgl. dessen Inaug.-Diss. und Jahresb. f. d. Fortschr. d. Chem. 1866, 198.
2) Ber. 9, 1833 (Jahrg. 1876).
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 250.

420° (Schmelzpunkt des Zinks) und 430° (Schmelzpunkt des Antimons) constant erhalten wurde. Als auch hier eine Gewichtsänderung nicht mehr eintrat, ward der letzte Rest der Schwefelsäure durch anhaltendes Glühen vor dem Gebläse vertrieben. Auf diese Weise konnte die Zersetzung des Titansulfates in zwei verschiedenen Stadien beobachtet werden, wovon folgende Zahlen Rechenschaft geben:

1. Bei 340°

Tiegel mit Sulfat (n. 18 Std. kst.) . . .	7,4719 g
„ „ Oxyd (n. Glühen)	7,3830 g
Differenz SO_3	0,0889 g
Tiegel mit Oxyd (n. Glühen)	7,3830 g
„ leer (vorgewogen)	7,2754 g
Differenz TiO_2	0,1076 g

Hieraus ergibt sich die procentuale Zusammensetzung:

TiO_2	57,76 %
SO_3	42,24 %

Die Verhältniszahlen berechnen sich hieraus auf:

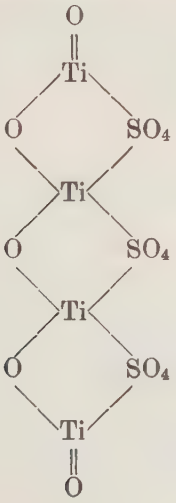
TiO_2	0,72
SO_3	0,54

was auf die Formel

$$(TiO_2)_4(SO_3)_3$$

schliessen lässt.

Eine auf Grund dieser Zusammensetzung aufzustellende Constitutionsformel für das Titansulfat bei 340° wäre sonach:



2. Zwischen 420 und 430°.

Tiegel mit Sulfat (n. 24 Std. kst.) . . .	7,4476 g
„ „ Oxyd (s. o.)	7,3830 g
Differenz SO_3	0,0646 g
Angewandtes TiO_2 (s. o.)	0,1076 g

Hieraus ergibt sich die procentuale Zusammensetzung:

TiO_2 65,37 %
SO_3 34,63 %

Die Verhältniszahlen berechnen sich zu:

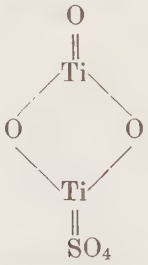
TiO_2 0,87
SO_3 0,43,

was auf eine Formel:

$(TiO_2)_2SO_3$

schliessen lässt.

Die Constitution zwischen 420 und 430° wäre sonach:



Es ist hiermit bewiesen, dass Titandioxyd mit Schwefelsäure verhältnismässig beständige Salze bildet, welche die gebundene Schwefelsäure bei höherer Temperatur nur allmählich verlieren. Zur völligen Zersetzung ist es notwendig, die betr. Sulfate ca. 15—18 Stunden vor dem Gebläse zu glühen.

III. Verhalten gegen Alkali.

1. Geschichtliches.

Während Titandioxyd einerseits in seiner Eigenschaft als Base mit Schwefelsäure beständige Salze bildet, ist sein Verhalten starkem Alkali gegenüber das einer sehr schwachen Säure. Titansaure Salze lassen sich nur durch anhaltendes Schmelzen des Dioxydes mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali herstellen.

Hauptsächlich H. Rose[1]) ist es gewesen, der sich mit diesen

1) Jahresber. f. d. Fortschr. d. Ch. 1847/48, 940. — Pogg. A. 74, 563.

Fragen beschäftigt und eine Reihe titansaurer Alkalisalze hergestellt hat. Ein von ihm besonders hervorgehobener, von Weber analytisch untersuchter Körper entsteht beim Ausziehen einer solchen alkalischen Schmelze mit Salzsäure. Das Kaliumsalz ist nach Rose ein zartes krystallinisches Pulver, dem die Formel

$$KO.6TiO_2.3H_2O$$

zugeschrieben wird, während das Natriumsalz amorph und glasartig erscheint und die Zusammensetzung

$$NaO.9TiO_2.5H_2O$$

hat.

Da diese Verbindungen als ziemlich stark saure Salze angesehen werden müssen und von grosser Bedeutung für die Beurteilung des sauren Charakters des Titandioxydes sind, habe ich die Rose'schen Versuche wiederholt. Sie wurden bestätigt gefunden, bedurften aber einer Ergänzung.

2. Neue Untersuchungen.

Ein der Rose'schen Verbindung ganz gleich zusammengesetztes Kalisalz, das sich nur durch den Wassergehalt von ihr unterscheidet, entsteht bereits, wenn man Titandioxyd mit der 8—9 fachen Menge Pottasche zusammenschmilzt und den nach dem Auslaugen zurückbleibenden Körper im Vakuum über Schwefelsäure trocknet. Auch diese Verbindung ist ein zartes krystallinisches Pulver und hat, falls das Auswaschen bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion fortgesetzt worden ist, die Zusammensetzung $K_2O.(TiO_2)_{12}.9H_2O$.

Zur Analyse löst man den Körper in concentrierter Schwefelsäure, fällt nach dem Verdünnen das Titan mit Ammoniak als hydratisches Dioxyd, glüht und wägt. Aus dem Filtrat lässt sich dann das Alkali als Sulfat bestimmen.

Die Analyse ergab:

Angew.	0,2150 g		
TiO_2	0,1709 g	. . . . .	0,1709 g
K_2SO_4	0,0298 g		
Hieraus berechnet sich K_2O zu			0,0161 g

Die procentuale Zusammensetzung ist sonach:

TiO_2	79,49 %
K_2O	7,51 %

Dies entspricht den Verhältniszahlen (die fehlenden 13 % als Wasser gerechnet; denn bei Erhöhung der Temperatur auf 105°

nimmt wohl das Gewicht ab; doch ist es unmöglich, alles Wasser auszutreiben und so zu bestimmen):

TiO_2 1,00
K_2O 0,08
H_2O 0,72

Hieraus ergibt sich die Formel

$K_2O.(TiO_2)_{12}.9H_2O$ Dikaliumdodekatitanat.

* * *

Die im Vorhergehenden mitgeteilten Versuche über die Schwefelsäure- und Alkaliverbindungen sind für die Beurteilung der chemischen Natur des Titandioxydes von ganz besonderer Wichtigkeit: Das Dioxyd wird gewöhnlich als Titansäure bezeichnet; doch geht bereits andeutungsweise aus den Angaben in der Litteratur und vollkommen klar aus den neuen Untersuchungen hervor, dass sein Säurecharakter sehr gering ist. Beim Schmelzen mit Alkali und Auslaugen der Schmelze mit Wasser bleibt fast alles Titan ungelöst zurück; dagegen ist die basische Natur des Hydroxyds sehr ausgeprägt; es löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet mit Schwefelsäure ein beständiges Sulfat.

IV. Verbindungen mit Stickstoff.

1. Geschichtliches.

Die Entdeckung Wöhlers[1]), dass die bisher als metallisches Titan angesehenen Würfel von Cyanstickstofftitan, die sich in den Hochöfen nicht selten finden, ausser Titan noch Kohlenstoff und Stickstoff enthalten, veranlasste den Forscher, auch in die Untersuchung der reinen Titanstickstoffverbindungen einzutreten. Er unterschied:

TiN violett,
Ti_5N_3 gelb ($= 2TiN + Ti_3N$),
Ti_3N_2 kupferfarben ($= 3TiN + Ti_3N$),

wobei er die Verbindung Ti_3N (einen vierten, jedoch nicht isolierten Titanstickstoff) als Grundkörper auffasste. Die Formeln beziehen sich noch auf das früher angenommene Atomgewicht Ti = 25[2]).

Friedel und Guérin[3]) haben ebenfalls Versuche auf diesem Gebiete angestellt und als normale Verbindung einen Körper von der

1) Ann. 73, 35.

2) Heute wird auf Grund der einwandsfreien Untersuchungen von Thorpe allgemein 48,00 angenommen.

3) Ann. de chim. et de phys. [5] 8, 50.

Zusammensetzung Ti_3N_4 beschrieben, der durch Überleiten von trockenen Ammoniakdämpfen über fein verteiltes Titandioxyd entstehen soll. Es finden sich jedoch in der Arbeit von Friedel und Guérin einige Widersprüche mit den Wöhler'schen Resultaten, so dass es nicht uninteressant schien, hier durch näheres Studium etwas Klarheit zu schaffen. Ferner wird in der eben citierten Arbeit der beiden französischen Forscher eine verhältnismässig beständige Verbindung von der Zusammensetzung TiN_2 erwähnt, deren Existenz auf den ersten Blick zweifelhaft erscheint, weil ihre Zusammensetzung der Wertigkeit der darin enthaltenen Elemente (4- resp. 3-wertig) in dieser Formel nicht entspricht.

2. Neue Untersuchungen.

Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir nicht, auf die von Friedel und Guérin angegebene Methode, durch Überleiten von trockenem Ammoniakgas über das fein verteilte Titandioxyd, sämtlichen Sauerstoff desselben durch Stickstoff zu ersetzen. Besser wird die Verbindung Ti_3N_4 hergestellt, wenn man über das flüssige Tetrachlorid trockenes Ammoniak leitet. Hierbei findet zunächst eine Anlagerung des Ammoniaks an das Tetrachlorid unter Bildung von $TiCl_4 . 4NH_3$ statt[1]) und erst bei höherer Temperatur liefert dieser Körper den gesuchten, normalen Titanstickstoff. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man vorsichtig im Schiffchen das an der Luft stark rauchende Tetrachlorid in einer völlig trockenen Ammoniakatmosphäre. Da sich bei einem Vorversuche zwei verschiedenartig gefärbte (gelb und stahlblau) Reaktionsprodukte gezeigt hatten, musste behufs Trennung dieser beiden Körper ein Teil des Tetrachlorids bei ca. 150° (durch Schützen vor dem Einflusse der Wärme mit Asbest) und ein zweiter bei dunkeler Rotglut zur Reaktion gebracht werden. Es zeigte sich nun in der That, dass bei der niederen Temperatur ein gelber, teilweise mit dunklerem Pulver vermischter Körper entstand, während die dunkele Rotglut die Bildung eines stahlblauen Pulvers veranlasste. Nachdem beide Produkte im Ammoniakstrom erkaltet waren, konnte der dunkel gefärbte Körper sofort zur Analyse gebracht werden, weil er sich als vollständig salmiakfrei erwies. Die gelbe Substanz jedoch, welche weder durch Glühen noch durch Auswaschen mit Wasser von dem ihr anhaftenden Salmiak befreit werden durfte, musste zu diesem Zwecke mit Methylalkohol längere Zeit digeriert werden (Salmiak ist

1) Vgl. auch H. Rose, Pogg. Ann. 16, 57 und 24, 109.

in Methylalkohol etwas löslich); aber auch dann gaben die Analysen keine vollständig befriedigende Zahlen. Ein vollkommen chlorfreies, vakuumconstanstes Präparat, das zehn Tage lang in absolutem Methylalkohol gelegen hatte, zeigte bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas und beim Glühen zur Gewichtskonstanz, wobei es in das Dioxyd übergeht:

N	28,63 %
Ti	72,04 %
Sa.	100,67 %.

Die hieraus folgenden Verhältniszahlen:

N	2,0
Ti	1,5

beweisen, dass es sich hier um den einfachen normalen Titanstickstoff

$$Ti_3N_4$$

handelt, der nach den Angaben in der Litteratur kupferrot sein soll, im vorliegenden Falle aber, mit Salmiak gemengt, gelb, salmiakfrei dunkeler erscheint.

Der stahlblaue Titanstickstoff, der direkt chlorfrei gewonnen worden war, liess sich in einfacher Weise analysieren. Der Stickstoff ist, wie bei organischen Elementaranalysen, durch Verbrennen nach Dumas mit Bleichromat bestimmbar; das Titan wird als Dioxyd zur Wägung gebracht, nachdem der Titanstickstoff sich beim Glühen glatt in Titandioxyd verwandelt hat, welche Eigenschaft allen Titanstickstoffverbindungen zukommt. Die Analyse ergab das Resultat:

1.	Ti	70,60 %
	N	30,01 %
	Sa.	100,61 %.

Von einem anderen Präparat:

2.	Ti	70,23 %
	N	29,98 %
	Sa.	100,21 %.

Hieraus ergeben sich die Verhältniszahlen:

Ti	1,47
N	2,10

was einer Formel Ti_2N_3 entspräche.

Da diese Formel nicht mit der Wertigkeit der Elemente übereinstimmt, muss sie besonders discutiert werden. Die Zusammensetzung des Körpers steht in der Mitte zwischen dem normalen Titanstickstoff und der von Friedel und Guérin beschriebenen Verbindung

TiN_2, die nach dieser Formel als ein Hydrazinderivat aufgefasst werden müsste. Gegen die Anschauung, dass in dem stahlblauen Titanstickstoff bloss ein mechanisches Gemenge dieser beiden bekannten Verbindungen vorliege, spricht:

1. das einheitliche Aussehen desselben;

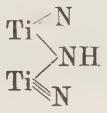
2. die Übereinstimmung zweier Analysen aus zwei verschiedenen Präparaten, und

3. der Umstand, dass es mir trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht gelang, durch Überleiten von Ammoniak über flüssiges Titantetrachlorid einen Körper von der Zusammensetzung TiN_2 zu erhalten, so dass seine Bildung auf diesem Wege mindestens fraglich erscheint.

Viel wahrscheinlicher ist die Annahme, dass bei höherer Temperatur das Ammoniak nochmals mit dem gebildeten Titanstickstoff im Sinne der Gleichung:

$$2Ti_3N_4 + NH_3 = 3Ti_2N_3H$$

reagiert. Demnach käme dem blauen Titanstickstoff eine Formel von der Constitution



zu.

Um eine Stütze für diese Anschauung zu gewinnen, schien es zweckmässig, eine Wasserbestimmung auszuführen. Dieselbe lieferte folgendes Resultat:

Angew.	0,3404 g
Gef. H_2O	0,0246 g
Hieraus: H	0,81 %

Auf die oben angeführte Formel berechnet sich der Wasserstoff auf 0,72 %. Somit dürfte für den blauen Titanstickstoff die Formel

$$N : Ti.NH.Ti : N$$

die wahrscheinlichste sein. Hierfür spricht auch die Überführbarkeit der Verbindung Ti_3N_4 in den stahlblauen Körper im Ammoniakstrom bei höherer Temperatur.

V. Spezifisches Gewicht.

Um das spezifische Gewicht des reinen (nach pag. 11 f. hergestellten) Titandioxydes festzustellen, wurde das Präparat scharf ge-

glüht und dann nach der gebräuchlichen Methode mit Hilfe eines Pyknometers untersucht. Es ergaben sich hierbei folgende Zahlen:

Angew.	0,1233 g
Pykn. gef. b. $11^1/_2{}^0$	19,7662 g
	19,8895 g
Pykn. gef. + Sbst. — vrdr. aqu. . . .	19,8602 g
Verdrängtes Wasser	0,0293 g

Das spezifische Gewicht ist demnach 4,21.

VI. Qualitative Reaktionen.

Die geeignetsten Reaktionen, welche bisher zum Nachweis von Titan benutzt wurden, sind die Reduktionsfärbung in saurer Lösung und die Wasserstoffsuperoxydreaktion, welche nach Weller[1]) noch den Nachweis von $^1/_{10}$ mg im Liter gestatten soll. Auf diese Angabe wird unten näher einzugehen sein.

Ein äusserst empfindliches Reagenz auf Titanverbindungen fand sich in der Chromotropsäure[2]) der Höchster Farbwerke (Meister Lucius und Brüning). Sie ist eine Dioxynaphtalin-disulfosäure von der Constitution

Die Säure sowohl, wie ihre Alkalisalze geben mit sauren Titanlösungen eine tiefrote Färbung. Die Reaktion übertrifft die bisher empfohlene Wasserstoffsuperoxydreaktion an Empfindlichkeit beträchtlich. Zur Bestimmung der Schärfe dieser Reaktion diente folgender Versuch:

Aus einer Lösung von Titandioxyd in Salzsäure wurden 10 ccm herauspipettiert und durch Verdünnen mit einer bekannten Wassermenge gerade auf die Grenze gebracht, wo die Wasserstoffsuperoxydreaktion versagte. Um den Gehalt der Lösung an Dioxyd zu bestimmen, wurden abermals 10 ccm herauspipettiert, mit Ammoniak gefällt und nach dem Trocknen zu TiO_2 verglüht und gewogen. Es zeigte sich hierbei, dass starkes Wasserstoffsuperoxyd nur im stande ist, einer in 1 ccm 0,00001826 g Dioxyd enthaltenden Lösung eine

1) Ztschr. f. anal. Ch. 23, 410.
2) Ber. 31, 2156.

ganz schwache gelbliche Färbung zu erteilen, während Chromotropsäure auch über diesen Verdünnungsgrad hinaus noch intensiv rot färbt. Die Behauptung Wellers[1]), dass „einige Tropfen H_2O_2 in 1 ccm einer schwefelsauren Lösung von Titansäure, 1 mg Titansäure enthaltend, eine orangerote Färbung, bei $^1/_{10}$ mg eine sehr deutliche hellgelbe Färbung bewirke", erwies sich als unrichtig.

Die Empfindlichkeit beider Reaktionen (der Chromotropsäure- und Wasserstoffsuperoxydfärbungen) wird weder durch Zusatz von Chlornatrium, noch durch Salmiak vermindert; dagegen beeinträchtigen sie Flusssäure und Fluorammonium nicht unerheblich. Die Zugabe von Natriumphosphat zu der salzsauren Titanlösung hat zur Folge, dass Titan bereits als weisser Niederschlag gefällt wird, ehe Wasserstoffsuperoxyd und Chromotropsäure zur Einwirkung gelangen. Essigsaures Natrium ist ohne Einwirkung auf die Empfindlichkeit.

Dass die Intensität der Färbung proportional mit dem Gehalt an Chromotropsäure zunimmt und dass die Zugabe von Natriumacetat vollständig belanglos ist, zeigt folgender colorimetrischer Versuch: 1 ccm Titandioxyd in salzsaurer Lösung lieferte am Colorimeter folgende Färbungsintensitäten.

ccm 1 proc. Chromotropsäurelösung	ccm 10 proc. Natriumacetatlösung	Intensität der Färbung, verglichen mit dem Vorhergehenden
1	1	—
1	2	gleich
2	2	51 : 25 = ca. 2 : 1
2	3	gleich
3	3	55 : 38 = ca. 3 : 2
3	4	gleich
4	4	50 : 35 = ca. 4 : 3
4	5	gleich
5	5	50 : 41 = ca. 5 : 4
5	6	gleich
6	6	100 : 84 = ca. 6 : 5
6	7	gleich
	u. s. f.	

Im Spektralapparat beobachtet, zeigt die Lösung ein im blauen und violetten Teil lichtschwaches Spektrum, während im roten, gelben und grünen Teil keine Veränderung zu bemerken ist.

Um den gebildeten Farbstoff zu isolieren, wurden ca. 2 ccm flüssiges Titanchlorid in 10 ccm 5 proc. Salzsäure eingetragen. Man

1) Ztschr. f. anal. Ch. 23, 410. Die Gehaltsangaben sind natürlich auf 1 Flüssigkeit bezogen.

vermeidet auf diese Weise eine Abscheidung von hydratischem Dioxyd und erhält eine vollkommen klare Lösung. Trug man nun diese Lösung in überschüssige Chromotropsäure ein, welche durch gasförmigen Chlorwasserstoff vom Alkali gereinigt und durch Destillation unter vermindertem Druck von dem Hauptanteil des überschüssigen Chlorwasserstoffs befreit worden war, so entstand sofort eine tiefrote Färbung. Mit absolutem Alkohol längere Zeit gekocht, scheidet sich ein in Wasser sehr leicht lösliches rotes Pulver ab. Die Analyse der mit absolutem Alkohol von der überschüssigen Chromotropsäure befreiten, mit Äther getrockneten, gewichtsconstanten Verbindung ergab:

TiO_2	46,60 %
C	18,42 %
H	2,68 %

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden hierbei nach Art der organischen Elementaranalyse, Titandioxyd durch Glühen zur Gewichtsconstanz bestimmt. Chlorgehalt war nicht nachweisbar. Um den hiernach offenbar nicht völlig reinen Körper in besserer Form zu erhalten, wurde die tiefrote Lösung mit der 10—12fachen Menge absoluten Alkohol mehrere Wochen in der Kälte stehen gelassen. Hierbei schied sich ebenfalls ein roter Niederschlag ab, der sich chlorfrei erwies. Die Analyse desselben ergab:

TiO_2	42,27 %
C	16,36 %
H	3,10 %
SO_3	20,08 %
Sa.	81,81 %

Für Sauerstoff restieren somit 18,19 %. Hieraus folgen die Verhältniszahlen:

TiO_2	0,52
SO_3	0,25
C	1,34
H	3,10
O	1,15

Die Formel der Substanz wäre etwa:

$$(TiO_2)_4C_{10}(SO_3)_2O_9H_{22-24}$$

oder

$$[1\ \text{Chrps}].4(TiO_2).+9H_2O.$$

Die geschilderte Eigenschaft, mit Titanverbindungen gefärbte Körper zu liefern, zeigt auch die Kurkuma.

Befreit man käufliche gepulverte Kurkumawurzel mit Wasser von den löslichen Verunreinigungen und extrahiert den Rückstand mit absolutem Alkohol, so geht der grün fluorescierende Kurkumafarbstoff in annähernd reiner Form in Lösung. In dieses alkoholische Kurkumaextrakt wurde die bei der Chromotropsäurereaktion angewandte Titanlösung (2 ccm Tetrachlorid und 10 ccm 5 proc. Salzsäure) eingetragen. Der entstehende, in Alkohol sehr leicht lösliche rote Farbstoff zeigt in verdünnter Lösung durch den Spektralapparat beobachtet die Absorption des ganzen Spektrums mit Ausnahme von Rot und einem schmalen Streifen im grünen Teil. Ein Überschuss von 10 proc. Salzsäure fällt aus der alkoholischen Lösung ein braunes Pulver. Da die anhaftende Kurkuma mit Äther sich sehr schwer entfernen lässt, konnte keine vollkommen exakte quantitative Analyse ausgeführt werden. Auch scheint es unmöglich, die alkoholische Lösung direkt mit absolutem Äther zu fällen. Erwärmt man diese jedoch auf dem Wasserbad, so fällt nach und nach ein Pulver aus, welches sich leicht mit Äther reinigen lässt und analysierbar ist. Die Analyse ergab:

TiO_2	77,34 %
C	8,81 %
H	2,32 %
O	11,53 %

Der Sauerstoff ist aus der Differenz berechnet.

Die Verhältniszahlen:

TiO_2	0,97
C	0,73
H	2,32
O	0,72

lassen auf die Zusammensetzung:

$$[(TiO_2)_4 . C_3O_3H_{10}]_x$$

schliessen.

Als qualitative Reaktionen auf Titan sind Chromotropsäure- und Kurkumareaktion sehr zu empfehlen, da die Empfindlichkeit beider eine sehr grosse ist und andere Oxyde, wie z. B. Zirkon- und Euxenerde mit den genannten Reagenzien keine oder anders gefärbte Verbindungen eingehen (vgl. Tabelle auf pag. 36).

Ähnlich wie Aluminium besitzt auch das Titan die Fähigkeit, mit den verschiedenen Gerbsäuren Fällungen zu geben. Titanlösungen werden gefällt durch:

Galläpfel (roh)	rot,
Tannin	rot,
Eichenrinde	braun,
Terra catechu	dunkelbraun.

Auch der gefärbte Kernholzextrakt mancher Caesalpiniacaeen, wie z. B. das Blauholz von Hämatoxylon Campechianum, zeigt mit Titanlösungen die Bildung von tief violetten Farbstoffen, die bei der Fällung durch Ammoniak mit der Titanerde niedergeschlagen werden. Die Reaktion steht an Empfindlichkeit der Chromotropsäurereaktion kaum nach. Zirkon zeigt die gleiche Erscheinung.

Hydroschweflige Säure, nach der neuesten Vorschrift von Bernthsen[1]) bereitet, zeigt ebenfalls mit Titanverbindungen eine tiefrote Färbung. Man beobachtet dieselbe auch, wenn man Titanlösungen mit einer Lösung von Bisulfit versetzt und mit metallischem Zink reduciert.

Kaliumferrocyanid erzeugt, wie in Gemeinschaft mit Herrn Heine beobachtet wurde, in reducierten, schwach salzsauren Titanlösungen einen lehmfarbenen Niederschlag, dagegen fand sich, dass gewöhnliche Titanlösungen mit reinem Ferrocyankalium versetzt, zunächst eine hellbraune Färbung zeigen, die sich aber bald trübt. Nach drei Minuten bereits scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, der schwer filtrierbar ist. Aus der gefärbten Lösung fällt Ammoniak hydratisches Dioxyd. Erwärmt man den erwähnten braunen Niederschlag mit Eisenchlorid, so färbt er sich schwarz. Wendet man eine sehr stark sauere Lösung an, so färbt er sich (offenbar durch Zersetzung des $[Fe(CN)_6]$-Complexes veranlasst) unter Entwickelung von Cyanwasserstoff ähnlich dem Berliner Blau, löst sich wie dieses in Oxalsäure, doch zeigt die Lösung in verdünntem Zustande eine auffallende Fluorescenz und erscheint in durchfallendem Lichte grün. Im Spektrum ist Rot und Gelb lichtschwach, Grün erscheint sehr ausgedehnt, Blau und Violett bleiben anscheinend unverändert. Gegen Alkali zeigt der Körper eine grössere Widerstandsfähigkeit als das Berliner Blau. Da es bis jetzt in der analytischen Chemie noch an einer guten Methode zur quantitativen Trennung von Titan und Eisen fehlt und die Körper auch sonst wenig theoretisches Interesse bieten, wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Titansalze ist bereits bekannt und ziemlich genau studiert worden. Da man in der

1) Ber. 33, 126.

gelben, resp. orangeroten Lösung die Anwesenheit eines höheren Oxydes, TiO_3, annimmt, so schien es wünschenswert zu untersuchen, inwiefern dieses Hyperoxyd im stande ist, lösliche Alkalisalze zu bilden, um hierauf dann vielleicht eine Trennung von anderen Oxyden zu begründen. Es zeigte sich, dass aus Lösungen von Titandioxyd, die mit 30 proc. Wasserstoffsuperoxyd versetzt waren, die Titanerde weder durch Alkali, noch durch Ammonkarbonat gefällt werden kann. Erst beim Zersetzen des Wasserstoffsuperoxydes an der Luft fällt hydratisches Dioxyd langsam aus. Auch die Fällung des Titans aus verdünnt essigsaurer Lösung durch Kochen wird bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, so lange dieses noch unzersetzt ist, sehr verzögert.

Dass die Boraxperle der Titanverbindungen in der Reduktionsflamme bei Gegenwart von Eisenoxydulsalzen rot erscheint, ist bereits von Chapman[1]) beobachtet worden. Auch die Phosphorsalzperle nimmt bei Gegenwart von Eisenvitriol diese Färbung an. Desgleichen zeigt das Dioxyd mit Metaphosphat im Wasserstoffstrome geschmolzen nach Zugabe von Eisenvitriol eine violettrote Farbe.

Interessant ist der Unterschied der Färbungen, die bei den einzelnen Reduktionen, je nach Wahl des Reduktionsmittels auftreten. So reducieren phosphorige und unterphosphorige Säure Titanverbindungen in der Wärme zu einem tiefblauen Produkt, das sich, der Farbe nach zu urteilen, auf das Oxyd Ti_2O_3 zurückführen lässt[2]); bringt man dagegen eine Auflösung von Schwefelblumen in rauchender Schwefelsäure als Reduktionsmittel in Anwendung, so tritt die Reaktion bei 210° ein und liefert nach Vertreibung der Schwefelsäure ein graublaues Endprodukt, vielleicht ein Derivat von dem Oxyd Ti_3O_5 oder Ti_7O_{12}[2]). Arsenige Säure reduciert Titanverbindungen nicht.

Da nach neueren Arbeiten (z. B. von Muthmann und seinen Schülern) das Leuchten der Erdoxyde unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen manchmal zur Charakterisierung derselben dienen kann, so wurde, um die Kathodoluminiscenz der reinsten (nach pag. 11 f. hergestellten) Titansäure zu untersuchen, das scharf geglühte Präparat in das Innere einer Kathodenröhre eingeführt. In Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Strauss konnte jedoch trotz mehrmaliger Beobachtung kein Aufleuchten im Kathodenlicht wahrgenommen werden. Die Angabe von Crookes[3]), der eine dunkelbraune Luminiscenz, verbunden

1) Jhrsb. ü. d. Fortschr. d. Ch. 1852, 727.

2) Vgl. die von Cl. Winkler angestellten Versuche der Reduktion von Titandioxyd. Ber. 23, 2661.

3) Jahresb. f. d. Fortschr. d. Ch. 1881, 130.

mit dem sporadischen Auftreten „goldener Punkte“ beobachtet haben will, erwies sich als falsch und dürfte ihre Ursache in der Unreinheit des von ihm angewandten Titandioxydes haben.

B) Zur Chemie von Niob und Tantal.

a) Einführung.

Die Angaben, welche sich in der Literatur über die Chemie des Niobs und Tantals finden, widersprechen sich sehr oft und sind recht unvollkommen.

Wöhler[1]) konnte, wie es scheint, die beiden Pentoxyde noch nicht unterscheiden. Eine einigermassen quantitative Trennungsmethode findet sich erst in den Arbeiten von Marignac (s. u.). Was Wöhler mit dem Namen Tantalsäure bezeichnet, haben wir wohl als ein Gemisch der beiden Pentoxyde anzusehen. Dafür spricht der Umstand, dass Wöhler behauptete, Tantalsäure lasse sich reducieren, während es nach Marignacs Angaben unmöglich ist, durch nascierenden Wasserstoff aus einer sauren Lösung von Tantalpentoxyd irgend ein gefärbtes Reaktionsprodukt zu erhalten; doch gibt Wöhler in der citierten Arbeit bereits richtig an, dass die Pentoxyde aus ihren sauren Lösungen mittelst Schwefelsäure ausgefällt werden können und die Fähigkeit besitzen, Schwefelsäure zu addieren. Im Verlaufe dieser Arbeit wurden die Zusammensetzung der Sulfate und ihre Zersetzung bei höherer Temperatur quantitativ untersucht.

Dass es auch H. Rose[2]), dem wir die ausgedehntesten Arbeiten auf diesem Gebiete verdanken, in der That nicht gelungen ist, eine scharfe Scheidung der beiden Pentoxyde herbeizuführen, geht daraus hervor, dass er keine bestimmten Angaben über die Reducierbarkeit von Niob und Tantal machen konnte. Auch seine verschiedenen Angaben über das spezifische Gewicht dieser Substanzen beweisen deutlich, dass er mit einem Gemisch der beiden Säuren arbeitete.

Es ist wohl überflüssig, auf die von Rose und auch von Hermann vorgeschlagenen Trennungsmethoden einzugehen, da uns durch die glänzenden Arbeiten von Marignac[3]) ein ganz vorzügliches

---

1) Pogg. Ann. 48, 91 (1839).

2) Pogg. Ann. 70, 572; 71, 157; 72, 155; 74, 85; 104, 310, 432, 581; 105, 425; 111, 193, 426; 112, 468, 549; 113, 105, 292; 118, 9, 33, 406, 497.

3) Ann. de chim. et de phys. [4] 8, 49; [4] 9, 249.

Mittel zur Trennung an die Hand gegeben worden ist, nämlich die fraktionierte Krystallisation der Doppelfluoride. In der citierten Arbeit klärt der Genfer Forscher auch einige Widersprüche zwischen den Beobachtungen H. Roses und Hermanns auf und stellt die Existenz von zwei Pentoxyden fest, denen er die Formeln Nb_2O_5 und Ta_2O_5 zuschreibt. Seit Marignac hat sich kein Forscher mehr dem Studium dieser Fragen eingehend gewidmet.

Von Kobell[1]) beobachtete in gewissen Niobiten und Tantaliten von Tamela, die er Dianit nennt, die Anwesenheit einer bis dahin unbekannten Säure, die sich bei der Reduktion anders verhält wie Niobpentoxyd (die von H. Rose beschriebene Unterniobsäure). Es entspann sich eine Polemik hierüber zwischen v. Kobell, Rose und Hermann[2]). Da auch Marignac[3]) die Existenz dieser von v. Kobell mit „Diansäure" bezeichneten Säure bezweifelte, so glaubte man, dass v. Kobell eine mit Wolfram, Molybdän, Titan oder Tantal verunreinigte Niobsäure in Händen gehabt habe, und dass nicht, wie v. Kobell vermutete, ein neues Element, das „Dianium", die Ursache der eigentümlichen Reduktionserscheinungen sei. Jedoch haben alle Forscher, die die Existenz des Dianiums bestritten, nicht versucht, das Oxyd des Dianits als Kaliumdoppelfluorid zu fraktionieren. Ich verdanke der Güte des Herrn Professor v. Groth einige Gramm Dianit von derselben Fundstätte wie das v. Kobell'sche Mineral und konnte durch sorgfältige Trennung der Doppelfluoride beobachten, dass der leichtlösliche (niobhaltige) Teil die von v. Kobell beobachteten Reduktionserscheinungen in der That zeigt und somit die Einwürfe von Hermann und Rose, dass die Reduktionserscheinungen von Tantal oder Titan, herrührten, widerlegen. Die Anwesenheit von Wolfram und Molybdän war nach meiner Behandlungsweise des Ausgangsmaterials ausgeschlossen.

b) Praktischer Teil.

I. Aufschliessung und Behandlung des Ausgangsmaterials.

Bei den Untersuchungen über Niob und Tantal waren dieselben Gesichtspunkte massgebend, wie bei den Arbeiten über Titan. Vor allem handelte es sich um die Herstellung von absolut reinem Material.

1) Journ. f. pract. Chem. 79, 291.

2) Journ. f. pract. Chem. 83, 106, 110, 193. — Pogg. Ann. 1861, Nr. III, Ann. 119, 283.

3) Ann. d. chim. et d. phys. [4] 8, 13.

Zur Gewinnung von Niobpentoxyd kam der Columbit für Tantalpentoxyd ein von Guldberg bezogener norwegischer Tantalit, sowie Yttrotantalit in Anwendung, die alle vollkommen titanfrei waren. Beide Pentoxyde wurden aus den Mineralien auf folgende Art gewonnen:

1. Aufschliessen mit concentrierter Schwefelsäure.
2. Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure.
3. Übergiessen des Rückstandes mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium (wobei sich noch zurückgebliebenes Eisen in Schwefeleisen verwandelt).
4. Auswaschen des Eisens mit verdünnter Salzsäure.
5. Trocknen des Niederschlags und Vertreibung des grössten Anteils Schwefel.
6. Schmelzen der eisenfreien Oxyde mit der dreifachen Menge reiner Pottasche.
7. Auflösen in viel verdünnter Flusssäure und Filtrieren.

   Anm.: Beim Filtrieren von flusssäurehaltigen Lösungen wurde selbstverständlich kein Trichter angewandt, sondern „gehärtete Filter“ am Platindraht mehrfach befestigt. Diese erwiesen sich als sehr widerstandsfähig gegen Flusssäure.

8. Eindampfen der flusssauren Lösung in einer Platinschale bis beim Erkalten Tantalfluoridfluorkalium in Krystallen anschoss.

   Anm.: Es tritt dies bei einigermassen tantalreichen Mineralien bei einer Concentration der Lösung ein, die einem Teil Flusssäure in ca. 6—7 Teilen Wasser entspricht. Von dem nun noch mechanisch anhaftenden Niob kann das Tantal durch wiederholtes Auswaschen getrennt werden. Wenn die Waschwässer mit Tannin nur noch einen gelben Niederschlag geben, ist sämtliches Niob herausgewaschen (Niob selbst gibt mit Tannin einen roten Niederschlag).

9. Vertreibung der Flusssäure durch Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure.
10. Verdünnen der schwefelsauren Lösung und Fällen der beiden Pentoxyde in hydratischer Form durch Erwärmen.

II. Zusammensetzung der Sulfate.

Mit den reinen Pentoxyden wurden in ganz analoger Weise, wie es mit dem Titandioxyd geschehen war, Versuche gemacht, um die Zusammensetzung und den allmählichen Zerfall der Sulfate quantitativ

zu bestimmen. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie beim Titan.

Das hydratische Pentoxyd wurde in concentrierter Schwefelsäure gelöst und nach erlangter Gewichtskonstanz sowohl bei 340° wie auch zwischen 420° und 430° geprüft. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

A) Niob.

1. Bei 340°.

Angewandt 0,1609 g Nb_2O_5.

Tiegel mit Sulfat (n. 6 Std. kst.) . . .	6,5893 g
„ „ Oxyd (n. stärkstem Glühen) .	6,5402 g
Differenz SO_3	0,0491 g

Danach berechnet sich die procentuale Zusammensetzung

Nb_2O_5	77,49 %
SO_3	22,51 %

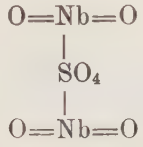
Die Verhältniszahlen entsprechen:

Nb_2O_5	0,29
SO_3	0,26

Hieraus geht die Formel hervor:

$$(Nb_2O_5)(SO_3)$$

oder



2. Zwischen 420° und 430°.

Angewandt war die gleiche Menge.

Tiegel mit Sulfat (n. 18 Std. kst.) . . .	6,5642 g
„ „ Oxyd (s. o.)	6,5402 g
Differenz SO_3	0,0240 g

Dies entspricht einer procentualen Zusammensetzung:

Nb_2O_5	87,56 %
SO_3	12,44 %

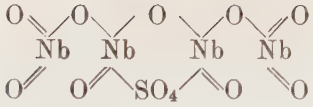
und den Verhältniszahlen:

Nb_2O_5	0,32
SO_3	0,16

Hieraus geht die Formel hervor:

$$(Nb_2O_5)_2(SO_3)$$

oder:



B) Tantal.

Bei 340°.

Angewandt 0,0822 g

Tiegel mit Sulfat (n. 12 Std. kst.) . . .	7,9454 g
„ „ Oxyd (n. stärkstem Glühen) .	7,9006 g
Differenz SO_3	0,0448 g

Hieraus ergibt sich die procentuale Zusammensetzung:

Ta_2O_5	64,73 %
SO_3	35,27 %

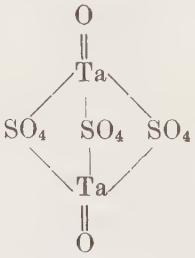
Die Verhältniszahlen sind:

Ta_2O_5	0,14
SO_3	0,44

Dies entspricht der Formel:

$$(Ta_2O_5)(SO_3)_3$$

oder



Bei Erhöhung der Temperatur auf die Grade, die zwischen den Schmelzpunkten von Antimon und Zink liegen, konnte keine Abnahme des Gehaltes an Schwefelsäure bemerkt werden. In Übereinstimmung mit dem höheren Atomgewicht des Tantals ist auch sein metallischer (basischer) Charakter stärker entwickelt als beim Niob. Tantalpentoxyd vermag Schwefelsäure fester zu binden.

III. Spezifisches Gewicht.

Über das spezifische Gewicht der beiden Pentoxyde gibt es bis jetzt keine genauen Angaben. Versuche mit ganz reinem vakuumkonstanten (resp. scharf geglühten) Material ergaben die Zahlen:

a) Niobpentoxyd
(nicht geglüht, vakuumkonstant).

Angewandt	0,1216 g
Pykn. gef.	17,2756 g
	17,3972 g
Pykn. gef. + Sbst. — verdr. aqu. . . .	17,3436 g
Verdrängtes Wasser	0,0536 g

Spez. Gew. hieraus 2,27.

Beim Glühen nimmt das spezifische Gewicht zu. Nach dem Glühen über dem Teclubrenner fand sich folgender Wert:

Angewandt	0,0712 g
Pykn. gef.	17,2758 g
	17,3470 g
Pykn. gef. + Sbst. — verdr. aqu. . . .	17,3292 g
Verdrängtes Wasser	0,0178 g

Spez. Gew. hieraus 4,00.

Nach sehr heftigem, sechsstündigem Glühen vor dem Gebläse wurde abermals eine Erhöhung des Wertes beobachtet.

Angewandt	0,2239 g
Pykn. gef.	17,2504 g
	17,4743 g
Pykn. gef. + Sbst. — verdr. aqu. . . .	17,4240 g
Verdrängtes Wasser	0,0503 g

Spez. Gew. hieraus 4,43.

b) Tantalpentoxyd
(stark geglüht).

Angewandt	0,1972 g
Pykn. gef.	17,2585 g
	17,4557 g
Pykn. gef. + Sbst. — verdr. aqu. . . .	17,4285 g
Verdrängtes Wasser	0,0272 g

Spez. Gew. hieraus 7,25.

Demnach sind die spezifischen Gewichte der scharf geglühten Pentoxyde:

Nb_2O_5	4,43
Ta_2O_5	7,25

IV. Qualitative Reaktionen.

Besonders wichtig für die analytische Erkennung des Niob ist die Thatsache, dass aus den schwefelsauren Lösungen sämtliches Niobpentoxyd bereits in der Kälte hydratisch ausfällt, sobald durch Verdünnen der Gehalt an Schwefelsäure unter 2 % gesunken ist. Der Versuch wurde, um eine Erwärmung durch die Reaktion von Wasser auf Schwefelsäure zu vermeiden, unter Eiskühlung ausgeführt. Bereits nach zweistündigem Stehen war die Fällung quantitativ.

Farbreaktionen auf Niob und Tantal geben die verschiedenen Gerbsäuren. Es fällen:

Reagenz	Niob	Tantal
Galläpfel	rot	nussf. gelb
Tannin	rot	gelb
Eichenrinde . . .	braun (b. Kochen) . .	gelbbraun (b. Kochen)
Terra catechu . .	dunkelbraun	braun.

Der Blauholzextrakt gibt keine eigentümliche Färbung.

Diese Versuche wurden unter stets gleichen Bedingungen in 4—5 proc. schwefelsaurer Lösung ausgeführt.

Tannin ist somit das beste Unterscheidungsmittel für Niob und Tantal.

Besonders interessant sind die Reduktionsfärbungen beim Eintragen von Zinkgranalien in die schwach sauren Lösungen der beiden Pentoxyde.

Tantalpentoxyd lässt sich weder in salz- noch in schwefelsaurer Lösung mit Zink zu gefärbten Verbindungen reducieren. Niobpentoxyd zeigte dagegen eigentümliche Farbenerscheinungen. Es zeigte sich hier, dass die Reduktion in salzsaurer Lösung weit schneller eintritt als in schwefelsaurer. Auf diese Art wurden Niobpentoxyde von verschiedener Herkunft geprüft und zwar:

1. aus Columbit,
2. „ Euxenit (v. Guldberg),
3. „ dem von v. Kobell beschriebenen „Dianit".

Die beiden Pentoxyde aus den zuerst genannten Mineralien zeigten in schwefelsaurer Lösung ca. 2 Minuten nach der stärksten Wasserstoffentwickelung eine blaue Farbe, die nach längerem Stehen missfarben ward und braune Flocken abschied.

Ganz auffallend unterschied sich hiervon die aus dem Dianit gewonnene Niobsäure. Sie gibt bei der Reduktion ein viel tieferes Blau, das über Grün in Tiefschwarz übergeht. Diese Erscheinung veranlasste zu einer näheren Untersuchung des Dianits.

Zunächst stellte eine quantitative Analyse das Verhältnis von Säure zu Base fest. Da der Dianit durch Glühen an der Luft an Gewicht zunimmt, ist anzunehmen, dass er Eisen teilweise in Form des Oxydulsalzes enthält.

0,3738 g Dianit nahmen beim Glühen 0,0031 g oder 0,83 % zu.

Der geglühte Dianit wurde mehrere Male in einer gewogenen Platinschale mit concentrierter Schwefelsäure abgeraucht, bis sämtliches Eisen und Mangan in extrahierbarer Form vorlag und schliesslich die säurebildenden Oxyde rein weiss zurückblieben. Als nach dreimaligem Aufschliessen und zwölfmaligem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure keine Spur von Eisen im Filtrat mehr nachweisbar war, wurde der weisse Rückstand auf einem Filter gesammelt, verascht, geglüht und gewogen. Da der festgebackene Rest sich schwer aus der Platinschale entfernen liess, wurde diese nochmals bis zur Gewichtsconstanz geglüht und das ursprüngliche Gewicht subtrahiert. Der Gehalt an seltenen Säuren war:

$$\begin{array}{r} 0{,}2535\,\text{g} \\ +\,0{,}0365\,\text{g} \\ \hline 0{,}2900\,\text{g} \end{array}$$

oder 77,58 %. Die Zusammensetzung des Minerals demnach:

(FeO; Fe_2O_3; MnO u. s. f.)	22,42 %
(Nb_2O_5; Ta_2O_5 u. s. f.)	77,58 %

Zur Untersuchung der im Dianit vorhandenen Säure wurde dasselbe Reinigungsverfahren angewandt wie zur Untersuchung der reinen Pentoxyde.

Mit besonderer Sorgfalt wurden die Doppelfluoride durch Krystallisation des Tantalfluoridfluorkaliums getrennt. Dieses scheidet sich zusammen mit dem Titandoppelsalz ab und so war es ausgeschlossen, dass Spuren von Titan die Reduktionsfarbe des löslichen Teiles stören konnten. Durch mehrmaliges sorgfältiges Zerlegen in einen flusssäure-leicht und -schwerlöslichen Anteil gelang es die Trennung so weit durchzuführen, dass weder mit Wasserstoffsuperoxyd noch mit Chromotropsäure (nach Vertreibung der Flusssäure) Titan in dem leicht löslichen Anteil nachzuweisen war.

Es handelte sich nunmehr darum, festzustellen, in welche Fraktion der bei der Reduktion die eigentümliche Färbung zeigende Stoff gegangen war: Der schwer lösliche Teil (Tantalfraktion) gab bei der Einwirkung von Zink in saurer Lösung nur eine schwache Blaufärbung, die teils von dem Gehalt an Titan, teils von noch anhaftendem Niob

herrühren dürfte. Der leichtlösliche Teil (Niobfraktion) dagegen färbte sich ca. 2 Minuten nach starker Wasserstoffentwickelung tief dunkelblau und ging durch Grün in ein tiefes Schwarz über (Niob allein gibt bei der Reduktion ein nicht so tiefes Blau und scheidet beim Stehen braune Flocken ab). Diese Beobachtung stimmt vollkommen mit den Angaben v. Kobells[1]) überein, der eine saphirblaue Färbung beschreibt und weiterhin angibt, dass beim Erwärmen der Lösung eine olivengrüne Farbe auftrete. Die Existenz einer eigentümlichen, noch nicht untersuchten Erde im Dianit unterlag somit keinem Zweifel mehr und es musste versucht werden, diese (sie möge der Kürze halber im Folgenden mit „Dianerde" bezeichnet werden) von der Niobsäure zu trennen.

Hierzu lässt sich die Unlöslichkeit des Natriumniobates in alkalischen Flüssigkeiten benutzen. Schmilzt man Niobpentoxyd mit der dreifachen Menge trockener Soda, so bleibt beim Auslaugen Alkaliniobat unlöslich zurück. Es gelang auf diese Weise, das Niob zurückzuhalten, während die Dianerde aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern und Fällen mit Ammoniak abgeschieden werden konnte. Zur nochmaligen Reinigung wurde sie nach dem Trocknen in einem Silbertiegel mit festem reinen Ätznatron geschmolzen und durch Ansäuern der Auszüge gefällt. Von diesem Präparat wurde nach dem Glühen das spezifische Gewicht bestimmt. Das Ergebnis war:

Angewandt	0,1114 g
Pykn. gef.	17,2755 g
	17,3869 g
Pykn. gef. + Sbst. — verdr. aqu. . . .	17,3548 g
Verdrängtes Wasser	0,0321 g

Spez. Gew. hieraus 3,47.

Die einzelnen Gerbstoffe wirken auf die schwefelsaure Lösung der Dianerde in der Weise ein, dass die auftretende Färbung die Mitte hält zwischen der von Niob und der von Tantal erzeugten.

Galläpfellösung fällt orange (wie Sb_2S_3).
Tannin „ gelbrot.
Eichenrinde „ braungelb.
Terra catechu „ braun.

Wenn es auch noch ausführlichere Arbeiten erfordert, die Natur der Dianerde festzustellen, so geht doch schon aus den bisherigen Beobachtungen hervor, dass die gegen v. Kobells Mitteilungen ge-

1) Journal f. prakt. Chem. 79, 291. Ann. 119, 287.

machten Einwendungen haltlos sind. Weder Titan noch Niob vermögen die erwähnten Farbenerscheinungen zu geben und die Anwesenheit von Wolfram und Molybdän ist, wie schon gesagt, durch das Herstellungsverfahren der hier benutzten Präparate (Auswaschen mit Ammoniak und gelbem Schwefelammon) ausgeschlossen.

* * *

Hydroschweflige Säure reagiert nicht mit Niob und Tantal zum Unterschied von Titan, mit welch letzterem sie eine tiefrote Färbung erzeugt (s. o.).

Auffallend ist der Unterschied der sog. „seltenen Säuren" gegen Formoxim, resp. dessen Polymerisationsprodukt, das durch die berechnete Menge Formalinlösung, Krystallsoda und salzsaurem Hydroxylamin hergestellt wurde. Titan und Zirkon werden von einer alkalischen Formoximlösung selbst nach dem Zusatz von sehr viel Ammoniak nicht gefällt, während Niob sofort, Tantal nach einiger Zeit vollständig gefällt wird. Da zur Auflösung des polymeren Formoxims die Gegenwart von Alkali notwendig ist, so genügt es zur Beobachtung dieser Erscheinung die alkalische Lösung (die im Überschuss bleiben muss) mit einer salz- oder schwefelsauren Lösung der betr. Erde zu versetzen. Man kann also auf diese Weise Titan oder Zirkon einerseits von Niob und Tantal andererseits leicht trennen. —

Zum Schlusse möchte ich noch Resultate von Versuchen mit diesen seltenen Säuren im Kathodenlicht mitteilen, bei denen ich mich der Unterstützung von Herrn Dr. E. Strauss erfreuen durfte. Die Präparate waren stark geglüht. Belichtet wurde im Innern einer Kathodenröhre je ca. 5—6 Minuten. Auffallend war hierbei der Unterschied zwischen der Dianerde und Niobpentoxyd.

Ta_2O_5 aus Tantalit: schwache Luminiscenz, minimales Nachleuchten.

Ta_2O_5 aus Samarskit: schwache rosa Lumin., kein Nachleuchten.

Nb_2O_5 aus Columbit: smaragdgrüne Lumin., deutliches Nachleuchten.

Nb_2O_5 aus Dianit: keine Lumin., kein Nachleuchten.

Dianerde (mit Natronschmelze gereinigt): schwache rosa Lumin., kein Nachleuchten.

ZrO_2 und TiO_2: keine Lumin., kein Nachleuchten.

Vergleichende Zusammenstellung der Reaktionen.

	Titandioxyd	Zirkondioxyd	Niobpentoxyd	Tantalpentoxyd	Dianerde
Galläpfel	rot	schmutzig weiss	rot	gelb	orange
Tannin	rot	weisslich	rot	gelb	gelbrot
Eichenrinde	braun	missfarben	braun	gelbbraun	braungelb
Terra catechu . . .	dunkelbraun	missfarben	dunkelbraun	braun	braun
Blauholzextrakt . .	violette Färbung (Farbst. fällt mit der Erde durch NH_3)	wie TiO_2	—	—	—
Chromotropsäure . .	tiefrote Färbung	—	—	—	—
Kurkuma	rote Färbung	goldrotgelbe Färbung	goldgelbe Färbung	rötlichgelbe Färbung	orange Färbung
Reduktionsfarbe . .	über violett in blau	—	blau, beim Stehen Abscheidung brauner Flocken	—	saphirblau, über grün in Schwarz
Phosphorsalz-Perle .	nach Zusatz von $FeSO_4$ rot	—	—	—	—
Alkalisch. Formoxim.	löst	löst	fällt	fällt beim Stehen	fällt
Kathodoluminiscenz .	—	—	smaragdgrün, leuchtet nach	schwach	schwach rosa kein Nachleuchten
Spez. Gew.	4,21	5,45 (Hermann)	4,43	7,25	3,47

Anhang.

Die merkwürdige Eigenschaft des Formoxims, Titan und Zirkon in Lösung zu halten, veranlasste zu analogen Versuchen mit anderen Metalloxyden, deren Salze in die alkalische Lösung des Formoxims eingetragen wurden.

Beim Zusatz von Magnesiumchlorid fiel zunächst $Mg(OH)_2$ aus, das sich jedoch nach längerem Stehen zum grössten Teile wieder auflöste. In der filtrierten Lösung konnte Magnesium mit Natriumphosphat nachgewiesen werden.

Aluminium zeigte gleiches Verhalten. Aus dem Filtrat wird durch Kochen mit Salmiak Thonerde niedergeschlagen.

Beim Zink konnte diese Löslichkeit nur in geringem Masse, beim Beryllium überhaupt nicht beobachtet werden.

Ferrichlorid löst sich in der überschüssigen Formoximlösung zu einer alkalisch reagierenden purpurbraunen Flüssigkeit auf. Beim Ansäuern verschwindet die Farbe. Ammoniak fällt aus der dunkelen Lösung nichts aus, wohl aber fällt Schwefelammonium Schwefeleisen. Sie zersetzt sich bei längerem Stehen und scheidet hydratisches Eisenoxyd aus. Alle Versuche, sie zum Krystallisieren zu bringen, scheiterten.

Auch bei Kupfer, Mangan, Kobalt und Nickel konnte eine ähnliche Einwirkung der Formoximlösung beobachtet werden. Das Kupferformoximsalz in alkalischer Lösung ist reducierbar ähnlich der Fehling'schen Lösung.

Auch mit Ferroverbindungen und Formoxim wurden Versuche angestellt und zwar in folgender Form:

Ein Gemisch von:	4 Molek.	Natriumhydroxyd . .	18,3 g
	1 „	Eisenvitriol	30 g
	2 „	Formaldehyd (in Lsg.)	16,1 g
	2 „	salzs. Hydroxylamin .	15 g

in wässeriger Lösung mit Stickoxydgas behandelt, lieferte eine tief dunkel gefärbte Lösung, die allerdings durch hydratisches Oxyd verunreinigt war, jedoch um so vollständiger sich bildete, je stärker man das Reaktionsgemisch abkühlte. Beständig ist die Lösung nicht, da beim Stehen braune Flocken (hydratisches Oxyd) ausfallen, doch zeigte sie deutlich alkalische Reaktion. Da die Eisenverbindung durch kein geeignetes Lösungsmittel von dem beigemengten Glaubersalz getrennt werden konnte, wurde der Versuch in methylalkoholischer Lösung wiederholt. Die Mengenverhältnisse blieben die gleichen, nur wurde statt Natriumhydroxyd frisch bereitetes Natriummethylat verwandt, das durch einen Tropftrichter in einem mit dreifacher Bohrung versehenen geschlossenen Erlenmeyerkolben langsam mit dem Eisenvitriol, Formaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in Reaktion gebracht wurde, während gleichzeitig ein Stickoxydstrom durch das Reaktionsgemisch ging. Das Resultat war dasselbe wie das in wässriger Lösung beobachtete, nur mit dem Unterschied, dass der neuen Verbindung kein Glaubersalz beigemischt war, da dieses sofort ausfiel. Leider scheiterten sämtliche Versuche, die neue Eisenverbindung zur Krystallisation zu bringen.

Auch Kupfervitriol in methylalkoholischer Lösung in gleicher Weise behandelt, gibt eine grüngefärbte Flüssigkeit, aus der jedoch Kupfer mit Schwefelwasserstoff fällbar ist.

Zum Schlusse sei hier noch erwähnt, dass Kupferchlorür eine krystallisierte Verbindung mit einem Condensationsprodukt aus Formaldehyd und Hydroxylamin zu bilden vermag. Ihre Darstellung beruht darauf, dass Kupferchlorür sich in einer methylalkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin leicht auflöst.

Kupferchlorür wurde in Methylalkohol aufgeschlämmt und in diese Suspension sodann salzsaures Hydroxylamin eingetragen. Es entsteht bei Luftabschluss eine fast farblose, leicht hellbraun gefärbte Lösung. Bei Zusatz von Formalinlösung bildet sich sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich aber sehr bald unter beträchtlicher Wärmeentwickelung mit grüner Farbe auflöst. Es lassen sich durch Stehenlassen in der Kälte prächtige, weisse, anscheinend hexagonale Krystalle abscheiden.

Die Krystalle sind flache Blättchen, die zwischen gekreuzten Nicols eine Teilung in sechs Sextanten erkennen lassen. Die Dunkelstellung tritt bei der in Fig. 1 dargestellten Orientierung ein:

aa bb sind die Schwingungsrichtungen des Nicols.

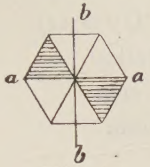


Fig. 1.

Fig. 2.

Zwei diametral liegende Sextanten scheinen zu correspondieren. Die Streifung auf den Sextanten ist wie in Fig. 2 dargestellt, orientiert. Die Seitenflächen scheinen einfach prismatisch zu sein.

Der Körper zeigt folgende Reaktionen:

1. Das weisse Salz wird beim Liegen an der Luft allmählich braungelb.
2. Beim Erhitzen im Rohr verkohlt das Salz; es entweichen hierbei alkalisch reagierende, aminartig riechende Gase.
3. In Wasser ist das Salz unlöslich.
4. In Salzsäure löst sich das Salz bei gelindem Erwärmen vollkommen mit goldgelber Farbe auf. Die Lösung gibt Cuproreaktionen.
5. Mit Essigsäure reagiert die Verbindung nicht.
6. Salpetersäure löst das Salz unter Entwickelung nitroser Dämpfe.
7. Concentrierte Schwefelsäure zerstört die Substanz sofort. Beim Erwärmen bräunt sich die Schwefelsäure durch ausgeschiedenen Kohlenstoff. Nach der Verdünnung fällt mit Natronlauge Kupferoxydulhydrat aus. Ein Überschuss von Alkali macht alkalisch reagierende Gase frei.
8. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung.

Eine quantitative Analyse hatte folgendes Resultat:

1. Kohlenstoff und Wasserstoff.

Angewandt	0,1649 g
Gef. CO_2	0,1270 g
„ H_2O	0,0633 g
Hieraus: C	21,61 %
H	4,29 %

2. Chlor (nach Carius).

Angewandt	0,1703 g
Gef. AgCl	0,1772 g
Hieraus: Cl	34,12 %.

3. Stickstoff (nach Dumas).

Angewandt	0,1156 g
Abgel. N	14,4 ccm
Barom.-Std.	715 mm
Temp.	19°.
Hieraus: N	12,85 %.

4. Kupfer.

Angewandt	0,3241 g
Gef. CuO	0,1101 g
Hieraus: Cu	27,09 %.

Die Addition der gefundenen Procente ergibt die Summe 99,96 %. Es zeigte sich also merkwürdigerweise, dass der Körper vollkommen sauerstofffrei war. Aus den Procenten ergeben sich folgende Verhältniszahlen:

Cu	27,09 %	Vh.:	0,45
Cl	34,12 „	„	0,96
C	21,61 „	„	1,80
H	4,29 „	„	4,29
N	12,85 „	„	0,92

Dies entspräche etwa einer Zusammensetzung:

$$[CuN_2Cl_2C_4H_{8-10}]_x.$$

Kupfer lässt sich durch Schwefelwasserstoff aus dem in Wasser suspendierten Salze ausfällen. Das entkupferte Produkt gibt beim Erhitzen ebenfalls aminartige Gase ab.

Aus diesen Thatsachen folgt, dass bei Gegenwart von Kupferchlorür eine Condensation des salzsauren Hydroxylamins mit dem Formaldehyd eintritt und dass dieses Produkt mit dem Kupferchlorür nach Art der Amine sich verbindet. Die Aufklärung der Constitution dieser Verbindung lag nicht im Bereich dieser Arbeit. Es sollte in diesem letzten Teile nur festgestellt werden, in wieweit Formoxim zur Trennung der „seltenen Säuren“ des Niobs und Tantals von Eisen, Kupfer, Zink etc. tauglich ist, und es lässt sich nach den oben mitgeteilten Resultaten sagen, dass durch dieses Reagenz Niob und Tantal gefällt werden, während die erwähnten, in der Natur häufig vorkommenden Beimengungen gelöst bleiben.